

USO DO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO PARA ENRIQUECIMENTO DE METANO EM BIOGÁS

Paula Lobo Accioly¹; Danilo César de Luna Campelo Alves²; Sergio Peres Ramos da Silva³; Nelson Medeiros de Lima Filho⁴; Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha⁵.

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química - paulalacc@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química - danilo_cesar_1990@hotmail.com

³ Universidade de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica - sergperes@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química - med@ufpe.br

⁵ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química - angelesufpe@gmail.com

RESUMO

O biometano, também conhecido como gás natural renovável, é obtido a partir do enriquecimento de CH₄ no biogás, através da remoção do gás carbônico. Uma das tecnologias aplicadas na separação CH₄/CO₂ é o PSA, que utiliza colunas empacotadas para reter o CO₂ sob pressão. Nesse estudo avaliou-se a capacidade de adsorção de gás carbônico em colunas de leito fixo a partir de uma mistura sintética em concentrações de entrada semelhantes a do biogás. Os adsorventes utilizados foram o carvão ativado (AC1) e o carvão ativado modificado com hidróxido de sódio 0,1M (AC2), separadamente. Avaliou-se as características físicas dos adsorventes e observou-se uma redução de volume de poros e de área superficial em AC2. A capacidade de adsorção no equilíbrio termodinâmico foi determinada, obtendo-se: 0,982 e 1,749mmol/g para AC1 e AC2, respectivamente. A maior quantidade retida em AC2 pode estar relacionada a presença do sódio e/ou hidróxido de sódio na estrutura do adsorvente, apesar haver uma redução das características física do mesmo. Observa-se, portanto, a relevância da composição química da superfície dos adsorventes para o desenvolvimento de sólidos porosos mais eficazes na separação CO₂/CH₄ e consequentemente para obtenção do gás natural renovável. Biometano, Carvão Ativado, Leito Fixo, Hidróxido de Sódio.

1. INTRODUÇÃO

O gás natural é uma importante fonte de energia, utilizado na geração de eletricidade e energia térmica, é também um combustível veicular. Porém, apesar de contribuir menos ao efeito estufa e ter menor emissão de gases de exaustão, em relação à gasolina e ao diesel, o gás natural tem origem não renovável. O consumo das energias fósseis é a maior fonte antropogênicas de gases contribuintes para o

efeito estufa e portanto deve ser mitigado para reduzir os impactos ambientais.

O biometano por sua vez é um substituto do gás natural porém de origem renovável. O biometano é obtido a partir do enriquecimento de metano do biogás, gerado na decomposição anaeróbica de biomassa. A composição do biogás depende da tecnologia de produção, condições operacionais e matéria orgânica utilizada, porém seu conteúdo consiste principalmente de gás

metano e gás carbônico em percentuais de 40-75% e 15-60% v/v, respectivamente [RYCKEBOSCH, et al., 2011]. A composição do biometano depende da regulamentação de cada país. No Brasil a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis elaborou a Resolução n.8 [ANP,2015] que estabelece as premissas de produção e a composição desse gás. De acordo com a norma, o gás deve apresentar concentrações volumétricas de metano superiores a 96,5% (excetuando-se na região norte do país onde concentrações menores são permitidas) e percentuais reduzidos de impurezas: CO, N₂, H₂S, O₂.

Dentro os métodos mais utilizados para enriquecer o conteúdo de metano do biogás, está o Pressure Swing Adsorption (PSA), o qual é fundamentado na adsorção sob pressão do CO₂ em reatores de leito fixo. O leito fixo atua como filtros de remoção do dióxido de carbono capazes de serem regenerados ao reduzir-se a pressão do sistema. O adsorvente utilizado é um sólido poroso cujas características necessárias ao processo são: resistência a alternância de pressão, ser regenerável, ser seletivo ao adsorbato e, principalmente, que tenha grande capacidade de adsorção pelo adsorbato, nesse caso o CO₂. O carvão ativado é empregado no enriquecimento do biogás por PSA pois é abundante, tem baixo custo e tem boa

capacidade adsorvente de CO₂ [PLAZA, et al. 2007]. Algumas características desse adsorvente podem ser alteradas para aumentar a quantidade de adsorbato retido nele, dentre elas a composição química da superfície que está relacionada com as forças de interação entre a interface sólida e a molécula alvo [CAGLAYANA, AKSOYLUA, 2013].

Nesse aspecto, sabendo-se que o gás carbônico é levemente ácido, impregnou-se o carvão ativado com solução de hidróxido de sódio 0,1M e comparou-o com o carvão ativado puro. No âmbito de avaliar o efeito da modificação do carvão e aumentar a sua capacidade de adsorção de dióxido de carbono, determinou-se as características estruturais de ambos adsorventes e o quanto de adsorbato cada sólido removeu do afluente.

2. METODOLOGIA

2.1. Modificação do carvão ativado

Em toda pesquisa empregou-se o carvão ativado comercial em pó da marca ISOFAR. Anterior as análises do carvão ativado puro, esse foi seco em estufa a 100°C por 2 horas e resfriado a temperatura ambiente de 24°C ± 1°C em dessecadora, sendo então designado de AC₀. Posteriormente, conduziu-se as seguintes etapas de preparo:

- Limpeza colocou-se o carvão em um Erlenmeyer de 250ml contendo uma solução

de HCl (0,01M) sob agitação com magneto por 30 minutos. Após, realizou-se a filtragem do carvão em filtro de papel de 15 cm de diâmetro e, em seguida, secagem em estufa a 100°C por 2 horas;

- O carvão foi impregnado em uma solução de hidróxido de sódio 0,1M, na proporção 200g de carvão/L de solução. A suspensão permaneceu em solução durante 4 horas e após, seguiu para filtragem em papel de filtro de 15 cm de diâmetro a pressão atmosférica e a seguir, secagem em estufa a 100°C por 4h. O adsorvente obtido foi designado de AC₁.

2.2. Caracterização do carvão ativado

2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

Analisou-se a morfologia de ambos adsorventes, AC₀ e AC₁, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o Shimadzu Superscan SS-550.

2.2.2. Determinação da área superficial e distribuição de volume de poros

Avaliou-se a área superficial específica e a distribuição de volume de poros através da isoterma de adsorção de nitrogênio líquido em ambos adsorventes (AC₀ e AC₁). O equipamento utilizado foi o ASAP 2420 da

MICROMERITICS®. As determinações de área e de distribuição de volume de poros foram efetivadas aplicando-se os modelos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Barrett, Joyner and Halenda (BJH), respectivamente. O modelo de t-plot também foi aplicado para avaliação do volume total de microporos [LEOFANTI, et al., 1997].

2.2. Sistema de adsorção

O sistema de adsorção, em escala de bancada, é constituído por um reator de leito fixo conectado a dois cilindros de gases um de CH₄ e outro de CO₂, cada gás com pureza superior a 99,8%. Entre o reator e os cilindros, há válvulas e fluxômetros para o controle do sistema (Figura 01).

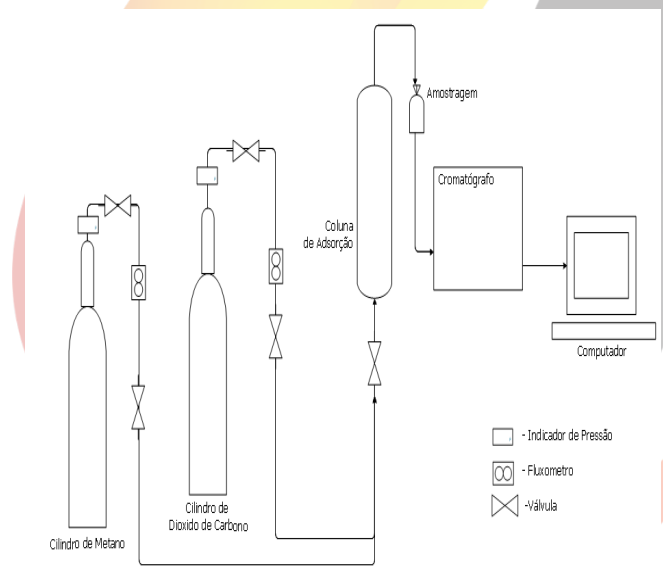


Figura 1: Sistema de adsorção em leito fixo.

Os parâmetros operacionais utilizados foram:



- Pressão de linha: 1 bar;
- Temperatura ambiente: aproximadamente 24°C;
- Vazão de gás de entrada de 200 ml/min cuja proporção de CO₂/CH₄ foi de 51,8%/48,2% e 44,8%/55,2%, nesta ordem.

Após a coluna de adsorção, amostras do gás de saída foram coletadas, registrando-se, simultaneamente, o tempo de coleta. A composição de gás carbônico e metano de cada amostragem foi avaliada através do cromatógrafo Thermo Scientific® TRACE® Ultra Gas com detector de condutividade térmica.

A coluna de adsorção é um cilindro de aço inoxidável cujo o leito possui 28 mm de diâmetro e 197 mm de altura (Figura 2).

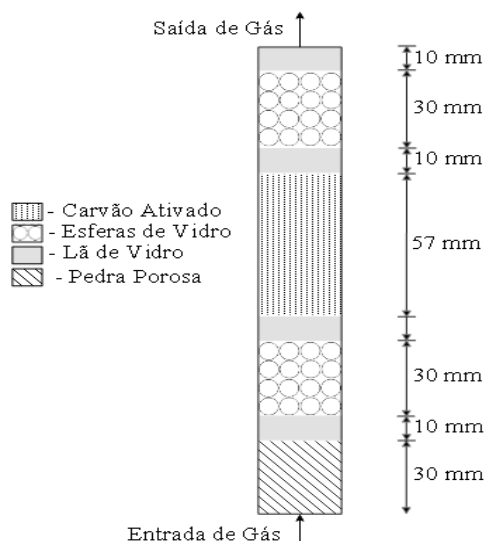


Figura 2: Empacotamento do reator.

O empacotamento do reator foi composto por várias camadas, no sentido ascendente: pedra porosa, esferas de vidro (de 5 mm de diâmetro), carvão e esferas de vidro. Cada seção do leito foi separada por fina camada de lã de vidro

A pedra porosa, a esfera de vidro e a lã de vidro são inertes aos CH₄ e CO₂, sendo as duas primeiras aplicada para melhorar a difusão gasosa dentro do leito. A massa de AC₀ e AC₁ utilizada foi de 10,1 e 10,5 g, respectivamente.

2.3. Construção da curva de saturação

A curva de saturação foi elaborada plotando-se a concentração do gás de saída em relação ao tempo operacional do sistema. Aos dados obtidos, ajustou-se a função de Boltzmann. A equação de Boltzmann é definida através da Equação 1:

$$y = \frac{(B_1 - B_2)}{1 + e^{-(x - x_0)/dx}} + B_2 \quad [1]$$

Onde B₁ e B₂ correspondem aos valores inicial e final da função, respectivamente, O parâmetro x₀ corresponde ao valor central da curva e dx a largura do gráfico.

Utilizando a regra dos trapézios simples, obteve-se as áreas abaixo da curva até o instante de ruptura. A partir da integração, calculou-se a quantidade de



dióxido de carbono retida até esse instante. O tempo de ruptura adotado, devido a legislação em vigor [ANP,2015], foi o instante em que a concentração de CO₂ no gás de saída ultrapassou 3,5%.

A Equação 2 foi aplicada para a determinação da quantidade de dióxido de carbono adsorvida até o tempo de ruptura:

$$q_{rup} = \frac{(A_1/(A_1+A_2)) \cdot \Theta \cdot C_{CO_2} \cdot \rho \cdot t}{M_{CO_2} \cdot m} \quad [2]$$

Onde:

q_{rup} – quantidade de CO₂ adsorvida (mmol de CO₂/g de adsorvente) até o instante de ruptura;

A_1 – área acima da curva;

A_2 – área abaixo da curva;

Θ – vazão do gás de entrada (cm³/min);

C_{CO_2} – concentração de CO₂ no gás de entrada (%);

ρ – densidade do dióxido de carbono a 24°C (g/cm³);

t – tempo de ruptura ou tempo (min) ;

M_{CO_2} – massa molar do CO₂ (g/mol);

m - massa do adsorvente (g).

O cálculo da capacidade de remoção de gás carbônico até o equilíbrio termodinâmico de adsorção foi determinado através de Equação 3, onde para tal supõe-se uma curva de ruptura ideal com tempo ruptura (t_1) no instante em que curva de saturação

tenha concentração de $C_{CO_2} = 50\%$, [LESTINSKY et al., 2015].

$$q_{eq} = \frac{\Theta \cdot C_{CO_2} \cdot t^* \cdot \rho}{M_{CO_2} \cdot m} \quad [3]$$

Onde: q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio termodinâmico de adsorção (mmol de CO₂/g de adsorvente), t^* é o tempo em que $C_{CO_2} = 50\%$ e os demais parâmetros são os mesmos presentes na Equação 2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou a superfície dos adsorventes, nas condições em estudo, ambos carvões têm cavidades tipo fendas (Figura 3) e cilíndricas, semelhantes a favos de mel, (Figura 4). Essa variedade de tipos de poros é comum nos carvões ativados que também apresentam cavidade de vários tamanhos de aberturas [LOWELL, SHIELDS, 2013].

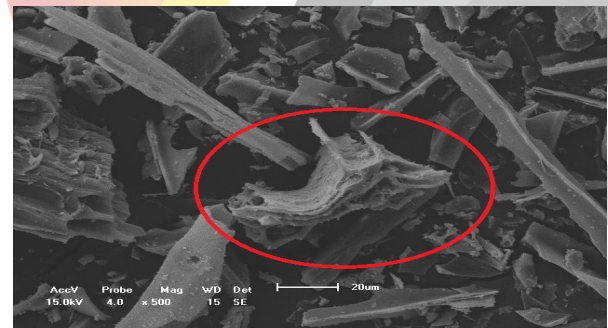


Figura 3: Poros do tipo fenda presente em AC₀ e AC₁ com ampliação de x500.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

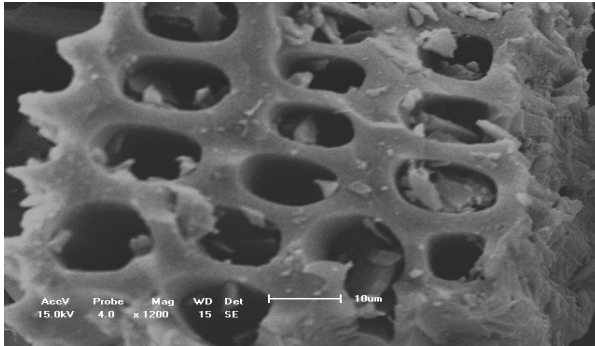


Figura 4: Poros cilindros presentes em AC_0 e AC_1 com ampliação de x1200.

3.2. Determinação da área superficial e distribuição de poros

As curvas de adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77K são comumente aplicadas para caracterizar os adsorventes. Uma análise prévia desses gráficos de AC_0 e AC_1 (Figura 5), demonstrou AC_0 adsorveu uma quantidade de nitrogênio líquido superior AC_0 , sugerindo uma estrutura porosa maior que AC_1 .

Observou-se, também, que ambos carvões são classificados como Tipo IV, segundo a classificação das isotermas de adsorção física da União Internacional de Química Pura e Aplicada [IUPAC,1982].

Essas curvas sugerem que o adsorbato (N_2) poderá ser retido formando mais de uma camada sobre o adsorvente. Fato normalmente associado a presença de meso e macroporos, cujos diâmetros de abertura são de aproximadamente 0,2 – 5,0 Å e superiores a 5,0 Å, respectivamente [IUPAC,1982].

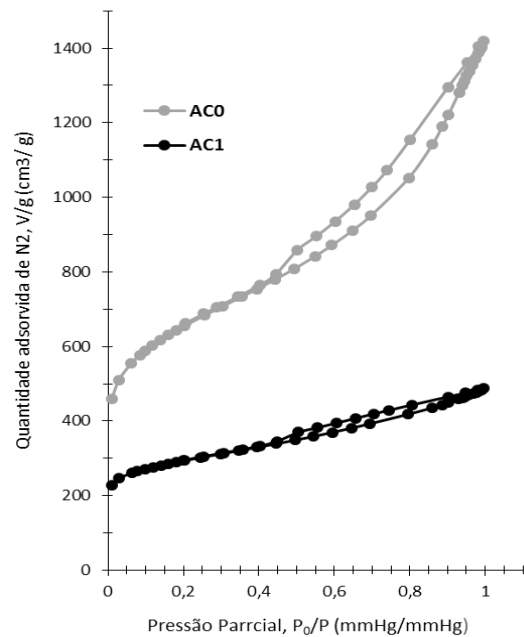


Figura 5: Curvas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K de AC_0 e AC_1 .

Ademais, consta-se que ambos adsorventes apresentam o efeito da histerese, onde a curva de adsorção é diferente da dessorção. A histerese pode estar relacionada a presença de mesoporos sendo resultante da condensação capilar de nitrogênio em tais cavidades. A histerese pode apresentar diferentes curvaturas que dão indícios da estrutura porosa do adsorvente. De acordo com a classificação [IUPAC,1982] as histereses da Figura 5, assemelham-se as histereses do tipo H3, presentes em sólidos que contem poros com formatos de fenda, observado através da microscopia eletrônica, Figura 3.

Os modelos de BET, BJH e t-plot permitiram uma avaliação quantitativa das

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

características estruturais dos carvões (Tabela 1). A partir da Tabela 1, observa-se, ao comparar AC_1 com AC_0 , uma redução de 55% da área superficial total e de 41,5% da área dos microporos. A capacidade volumétrica de meso e macroporos de AC_1 também diminuiu em 74%, como é evidente na distribuição de volume de poros (Figura 6), e em relação aos microporos reduziu em 41%.

A impregnação do carvão ativado utilizando o hidróxido de sódio resultou na redução das características fundamentais ao sólido para a adsorção.

Tabela 1: Características estruturais de AC_0 e AC_1 .

Características	AC_0	AC_1
Área Superficial (cm^2/g)	2365,803	1065,925
Volume Total de Meso e Macroporos (cm^3/g)	1,568	0,416
Volume Total de Microporos (cm^3/g)	0,433	0,255
Área Superficial de Microporos (cm^2/g)	1048,453	612,897

Segundo Lillo-Ródenas, et al., [2003] pode existir reações entre o carbono do carvão e o hidróxido de sódio porém essas são termodinamicamente viáveis, apenas, em altas

temperaturas. Portanto, sugere-se que a redução da área superficial e de volume de poros seja decorrente do depósito do metal alcalino sobre os sítios ativos da superfície do carvão, sem a ocorrência de reação entre a base e o carbono da superfície.

Especificamente, as reduções do volume e da área dos microporos podem estar relacionadas com o enclausuramento do hidróxido de sódio, como sugere o Tan, et. al, [2014].

Através da distribuição de volume de poros (Figura 6), nota-se que os gráficos de AC_0 e AC_1 são semelhantes, apresentando máximos e mínimos em poros de diâmetros próximos. Propõe-se que a impregnação não alterou a estrutura porosa do adsorvente puro, havendo um depósito nos poros pelo metal alcalino e/ou hidróxido de sódio. Fato corroborado, através da redução do diâmetro médio dos poros de 57,7 para 47,1Å correspondente a AC_0 e AC_1 , respectivamente.

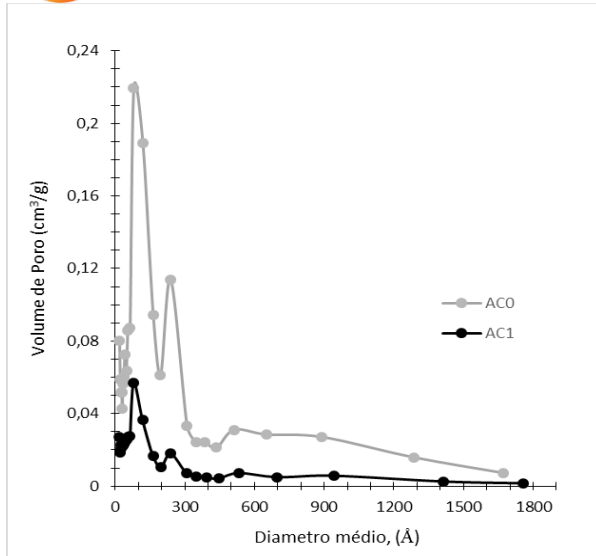


Figura 6: Distribuição de volume de poros.

3.3. Cálculo da capacidade de adsorção de CO₂ utilizando as curvas de saturação

Vários processos de separação e purificação por adsorção são realizados utilizando colunas de leito fixo, tal como o PSA. O balanço de massa nesse sistema varia com o tempo e com a posição no leito. Através da curva de saturação, avalia-se a variação da concentração de adsorbato com o tempo de operação da coluna.

Os gráficos de exaustão de AC₀ e AC₁ em relação ao gás carbônico estão na Figura 7. Realizando-se uma avaliação preliminar, observa-se que AC₁ tem maior tempo de ruptura e saturação, sugerindo maior capacidade de remoção de dióxido de carbono em cada momento.

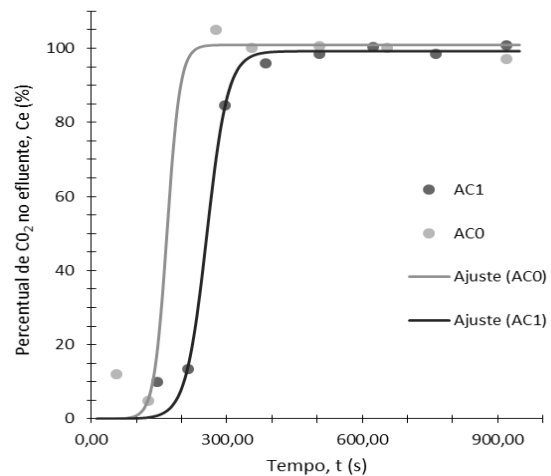


Figura 7: Curva de ruptura.

Observa-se que ambos os gráficos apresentam curvas de tendência sigmoide, a extensão da curva está associada zona de transferência de massa do leito. Para sistemas onde a resistência à transferência de massa é curta em relação ao empacotamento, a curva é semelhante ao gráfico da função degrau de descontinuidade em t quando $C_{CO_2}=50\%$ [LESTINSKY et al., 2015].

O adsorvente AC₀ tem curva de saturação mais íngreme que AC₁. É possível que os depósitos de sódio sobre a superfície do carvão aumentem a resistência ao transporte de adsorbato no leito.

Foram aplicadas as Equações 2 e 3 para o cálculo da capacidade de gás carbônico até o momento de ruptura (função de Boltzmann) e o equilíbrio de adsorção (função degrau) (Tabela 2).

Tabela 2: Características da curva de saturação.

Características	AC ₀	AC ₁
Composição do gás de entrada (CH ₄ % / CO ₂ %)	48,2%/ 51,8%	55,2% / 44,8%
Tempo de Ruptura (%CO _{2max} = 3,5%), t ₁ (s)	119	179
Tempo de Saturação (%CO ₂ =99%), t ₂ (s)	224	397
Capacidade de CO ₂ até Ruptura (mmol/g)	0,105	0,143
Capacidade de CO ₂ até Equilíbrio de Adsorção (mmol/g)	0,982	1,749

Observa-se que AC₁ tem maior capacidade de retenção do dióxido de carbono, tanto para ruptura quanto para o equilíbrio, confirmando a análise preliminar da Figura 7. Nota-se também que todos os sistemas estão nas mesmas condições de Pressão, Temperatura e Vazão total do gás afluyente, porém, o percentual da vazão relativa ao gás carbônico é maior para o AC₀. No entanto, AC₁ ainda obteve melhores resultados como nota-se na Tabela 2. Em geral aqueles com maior pressão parcial de adsorbato tem uma tendência maior capacidade de adsorção pois há mais moléculas para interagir com a superfície do sólido e uma maior força motriz de transferência de massa entre fluido e sólido.

4. CONCLUSÕES

Nota-se que o carvão ativado modificado com hidróxido de sódio (AC₁) apresenta maior capacidade de remoção do dióxido de carbono. Vários fatores podem estar associados a essas condições em relação ao carvão ativado não modificado, sugere-se:

- O metal alcalino deposita-se na superfície do adsorvente, o que poderá resultar em interações mais fortes entre adsorbato e adsorvente;
- É possível também que haja hidróxido de sódio enclausurado nos microporos, esse em contato com gás carbônico nas condições de operacionais do reator permite que haja uma reação entre ambos, gerando o carbonato do metal e, portanto, aumentando a capacidade de remoção da molécula alvo.

Observa-se então a relevância da composição da superfície sólida e do conteúdo sobre a mesma, em detrimento da estrutura física do adsorvente, que apesar de haver uma redução de volume de poros e área superficial em AC₁, não limitou a sua capacidade de retenção do dióxido de carbono.

Futuros trabalhos devem ser realizados para averiguar como o sódio está aderido à superfície do adsorvente e, como também,

averiguar o efeito da concentração de hidróxido de sódio sobre a capacidade de adsorção, buscando-se uma concentração ótima.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos:

Ao Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM) da Universidade de Pernambuco, onde realizou-se os tratamentos dos adsorventes, como também, a montagem e a operação da coluna de adsorção;

À Central Analítica/DQF-UFPE por realização das análises de microscopia eletrônica de varredura;

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), por efetuar a caracterização dos adsorventes quanto a sua porosidade e área superficial;

à CAPES pelo financiamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, *Resolução nº 8*, Diário Oficial da União, 2015.

Caglayan, B. S., Aksoylua, A. E. *CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, p.252– 253, 2013.

IUPAC. *Reporting Physorption Data for Gas/Solid System: With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Physical Chemistry Division, 1982.

Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A. *Catalyst characterization: characterization techniques*. Catalysis today, v.34 (3), p.307-327, 1997.

Lestinsky, P., Vecer, M., Navratil, P., Stehlik, P. *The removal of CO₂ from biogas using a laboratory PSA unit: design using breakthrough curves*. Clean Technologies and Environmental Policy, v.17 (5), p.1281-1289, 2015.

Lowell, S., Shields, J. E. *Powder surface area and porosity*. Springer Science & Business Media, 2013.

Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism*. Carbon, v.41 (2), p.267-275, 2003.

Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera F., Pis J.J. *CO₂ capture by*

adsorption with nitrogen enriched carbons,
Fuel, v. 86 (14), p.2204–2212, 2007.

Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H.
*Techniques for transformation of biogas to
biomethane.* Biomass and bioenergy, v.35 (5),
p.1633-1645, 2011.

Tan, Y. L., Islam, M. A., Asif, M., Hameed,
B. H. *Adsorption of carbon dioxide by
sodium hydroxide-modified granular
coconut shell activated carbon in a fixed
bed.* Energy, v. 77, p.926-931, 2014.

